

ГЕНЕРАЦИОННЫЙ ПОТЕНЦИАЛ КЕРОГЕНА БАЖЕНОВСКОЙ СВИТЫ И ВОЗМОЖНОСТЬ ЕГО РЕАЛИЗАЦИИ

А.Г. Калмыков¹, А.Ю. Бычков¹, Г.А. Калмыков¹, И.А. Бугаев¹, Е.В. Козлова²

¹Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия

²Сколковский институт науки и технологии, Москва, Россия

Баженовская свита является одной из наиболее известных и перспективных сланцевых формаций России. Однако традиционные методы часто не позволяют получать дебит нефти из данной формации. Поэтому в последние годы проводятся исследования, посвящённые разработке новых способов добычи нефти и поиску скрытых потенциалов баженовской свиты. В статье рассматривается генерационный потенциал керогена, показывающий количество углеводородных соединений, которое может сформироваться в пласте за длительный период времени в результате катагенеза, и представлены результаты теплового воздействия на породу в лабораторных условиях, позволяющего генерировать синтетическую нефть путём реализации генерационного потенциала. Показано, что синтетическая нефть образуется в результате теплового воздействия в присутствии воды в закрытой системе в интервале температур от 250°C до 350°C в течение 7 дней, её количество может достигать 25 мг УВ/г породы (~3 мас.% образца). При этом максимальное выделение нефти приходится на 300°C, однако состав нефтяных продуктов при различных температурах различается. Установлено, что в зависимости от стадии катагенетической преобразованности время для получения максимального выхода углеводородных соединений меняется от нескольких дней для стадии протокатагенеза ПК3 до двух недель для мезокатагенеза МК4. Показано, что при подборе условий для крекинга керогена необходимо учитывать вторичный крекинг продуктов, который может протекать при повышенных температурах и длительном воздействии. Анализ состава углеводородных систем показал, что продукты крекинга керогена сопоставимы с естественной нефтью и отличаются от хлороформного экстракта, при этом варьирование условий позволяет контролировать состав получаемой синтетической нефти, что может быть перспективно для применения в нефтяной и химической отраслях. Таким образом, предложен метод получения синтетической нефти путём реализации генерационного потенциала керогена в результате теплового воздействия на пласт в присутствии воды, при этом генерационный потенциал реализуется на 80%.

Ключевые слова: крекинг керогена, синтетическая нефть, генерационный потенциал, баженовская свита

DOI: <http://doi.org/10.18599/grs.19.17>

Для цитирования: Калмыков А.Г., Бычков А.Ю., Калмыков Г.А., Бугаев И.А., Козлова Е.В. Генерационный потенциал керогена баженовской свиты и возможность его реализации. *Георесурсы*. 2017. Спецвыпуск. Ч. 2. С. 165-172. DOI: <http://doi.org/10.18599/grs.19.17>

Большинство исследований сланцевых формаций, проводимых в России в настоящее время, посвящено баженовской свите (Афанасьев и др., 2010; Ампилов, 2015; Балушкина и др., 2013; Конторович и др., 2014; Яковлева-Устинова, 2014). Это связано с самым большим оценочным количеством нетрадиционных запасов и ресурсов нефти и газа в данной формации, а также обусловлено повышающейся долей трудноизвлекаемых ресурсов из-за истощения традиционных коллекторов и введённым экономическим стимулированием разработки низкопроницаемых коллекторов. Однако реальная добыча нефти из баженовской свиты пока достаточно низкая, что обусловлено сложностью строения формации и неравномерностью зрелости органического вещества. Зачастую скважины оказываются сухими и не дают притока, потому что органическое вещество находится на низких стадиях катагенеза. Бурение горизонтальных скважин и использование многостадийного гидроразрыва пласта, позволяющее добывать не менее 1 млн баррелей в день из сланцевых формаций Америки, например, из Баккена, в Баженовской свите также пока не позволили получить аналогичных или экономически целесообразных дебитов.

Как было сказано выше, проблемы освоения баженовской свиты заключаются в неравномерности распространения состава, структуры и свойств формации по латерали. Прослои утолщаются или утончаются,

их характеристики изменяются, в связи с чем сложно предсказать их свойства на расстоянии от пробуренных скважин. В то же время участки с высокой зрелостью органического вещества и наличием нефти чередуются с незрелыми зонами, в которых практически все образовавшиеся в результате катагенеза углеводородные соединения находятся в адсорбированном состоянии и не могут быть извлечены без воздействия на пласт специальными условиями или реагентами (Билибин и др., 2015). Однако пиролитические исследования в сочетании с экстракцией показали, что во всех породах баженовской свиты присутствует потенциальный ресурс – генерационный потенциал (пиролитический параметр S_2 после экстракции). Этот параметр показывает, какое количество углеводородов может быть получено в результате катагенетического преобразования керогена в пласте в течение долгого времени. Значения генерационного потенциала в случае незрелого керогена могут составлять до 80 мас.% от общего количества органического вещества и до 20 мас.% в пласте. Эти значения показывают высочайший потенциал баженовской свиты как ресурса нефти. Однако в пласте данный потенциал будет реализовываться миллионы лет.

Вопрос реализации генерационного потенциала и получения нефти рассматривается многими зарубежными исследователями (Behar et al., 2010; Pan et al., 2010; Rushdi et al., 2011; Zhang et al., 2014; Liang et al., 2015).

В первую очередь, исследования концентрировались на проведении пиролиза керогена и сбора получаемых продуктов при введении или отсутствии добавок (Pan et al., 2010; Zhang et al., 2014; Liang et al., 2015). При этом была показана возможность получения нефти, однако пиролиз требует прогрева до высоких температур (650°C), что требует высоких экономических затрат. Аналогичные исследования на образцах баженовской свиты были поставлены и российскими исследователями (Бушнев и др., 2004; Бычков и др., 2015). Стоит отметить, что коллективом авторов была показана принципиальная возможность извлечения нефти из образцов баженовской свиты при более низких температурах (300°C) (Бычков и др., 2015). Однако в приведённой статье никак не затрагивается механизм крекинга, не показано, как получаемые продукты соотносятся с естественной нефтью и физически связанными углеводородными соединениями, которые получают при естественном катагенезе, не рассматривается зависимость процесса от степени зрелости органического вещества. Целью настоящей работы является устранение некоторых неопределённостей процесса синтеза нефти в лабораторных условиях и доказательство получения синтетической нефти в результате искусственного созревания керогена.

Для определения нефтегенерационного потенциала пород проводятся стандартные пиролитические исследования в инертной среде. При этом для получения точных значений пиролиз надо проводить на одном образце до и после экстракции. В результате получают набор параметров, позволяющих определить количество физически связанных углеводородов (абсолютное значение параметра S1 и изменение параметра S2 после экстракции), а также генерационный потенциал керогена, равный остаточному значению параметра S2 после экстракции. Проведённые исследования показали, что генерационный потенциал существенно зависит от стадии зрелости керогена. Так, для незрелого керогена его значение может достигать 200 мг УВ/г породы, то есть 20% от веса образца. При более высокой зрелости данный потенциал снижается вплоть до значений 2-10 мг УВ/г породы. Исследования скважин высокой зрелости показали наличие пор в керогене (Васильев и др., 2015), такие скважины дают высокие притоки. Реализация генерационного потенциала в таком случае нецелесообразна. На низких же стадиях катагенеза скважины не дают дебита. Однако важно изучить не только возможность реализации генерационного потенциала, но и её целесообразность и экономическую эффективность на той или иной стадии зрелости.

Для проведения экспериментов по реализации генерационного потенциала керогена в лабораторных условиях было проведено тепловое воздействие на породы при различных температурах. Эксперименты проводились в автоклавах, в которые помещали образцы породы, добавляли воду, закрывали и нагревали до заданной температуры, при которой выдерживали различное время. В результате моделировалась закрытая система, давление в которой регулировалось объёмом воды или раствора в автоклаве. Для однородности породу дробили до широкой фракции размером менее 3 мм, однако для сравнения были поставлены эксперименты и с целыми образцами. Температура варьировалась от 250°C до 350°C, время воздействия меняли от 10 часов до нескольких недель.

Ранее было показано, что генерация нефти начинается в закрытой системе при температурах от 250°C (Бычков и др., 2015). В качестве объекта использовались образцы баженовской свиты из скважины Малобалькского месторождения, имеющих стадию катагенеза МК2 (Н1 достигал 400-450 мг УВ/г ТОС). Длительность экспериментов составляла 7 дней. Было показано, что при температурах 250°C количество жидких и газообразных углеводородов, получаемых в эксперименте, мало. При повышении температуры до 300°C количество выделяемых жидких углеводородов существенно возрастает и достигает 25 мг/г породы, или около 3 мас.% образца. Однако дальнейшее повышение температуры приводит к снижению количества жидких углеводородных соединений и увеличению количества газообразных продуктов. Повышение температуры выше 450°C, как было показано ранее, позволяет получать только газообразные продукты.

Важно помимо количества оценить и состав углеводородных соединений, которые получают в результате теплового воздействия. Хромато-масс-спектрометрический анализ продуктов выполнялся при помощи газового хроматографа ThermoQuest Trace GC, соединённого со спектрометром Finnigan MAT900. Компьютерная обработка полученных результатов проводилась в системе X-Calibur. Результаты анализа продуктов одного из образцов, прогретого при температурах 250°C, 300°C и 350°C, приведены на рисунке 1. Как видно из рисунка, состав синтетических нефтей имеет некоторые различия. Так, при температуре 250°C в нефтяной фракции присутствуют нормальные алканы, наибольшее количество которых соответствует длине цепи C₁₅-C₂₈ (Рис. 1а). При этом в системе количество тяжёлых соединений, стеранов и гопанов невелико. С повышением температуры до 300°C количество алканов уменьшается, а максимум сдвигается к C₁₄-C₂₂, на хроматограмме заметно увеличение межалкановых пиков, показывающих заметно большее количество более сложных соединений (Рис. 1б). Дальнейшее повышение температуры до 350°C приводит к исчезновению из нефти алканов, вероятно, в следствие их вторичного крекинга; на хроматограмме присутствует большое количество сложно идентифицируемых пиков, что может говорить о возможном начале процесса коксования керогена, образовании тяжёлых асфальтеновых и смолистых соединений, сложных соединений различной длины и состава (Рис. 1в).

Таким образом, проведённые эксперименты показали, что образование существенного количества жидкообразных углеводородов, которые можно также называть синтетической нефтью, происходит в достаточно узком интервале температур между 250°C и 350°C, причём их состав существенно варьируется, а при температуре 350°C начинаются процессы вторичного крекинга и коксования. На следующем этапе были предприняты попытки получения большего количества синтетической нефти и более полной реализации генерационного потенциала за счёт варьирования времени воздействия на породу. Образец баженовской свиты из той же скважины, что и в предыдущем эксперименте (МК2), был фракционирован, разделён на одинаковые части и прогрет в присутствии воды при температуре 300°C в временном интервале от 2 до 14 дней. Результаты данной кинетической серии представлены на рисунке 2.

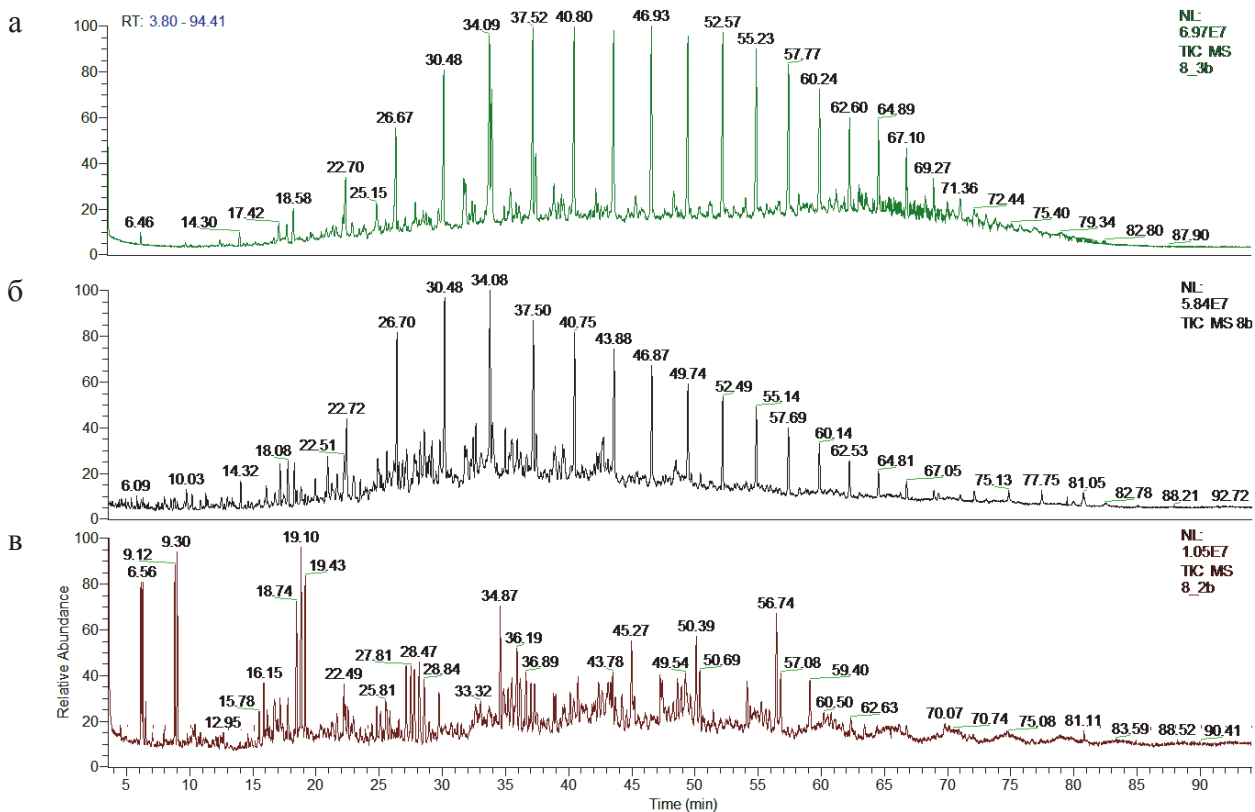


Рис. 1. Результаты хромато-масс-спектрометрического анализа нефтяных фракций образца МК2 при температурах 250°C (а), 300°C (б) и 350°C (в)

Как видно на рисунке, для образца, находящегося на стадии МК2, при малых временах воздействия (до 7 дней) наблюдается рост количества жидких углеводородов, выделяющихся в эксперименте. При времени воздействия, составляющем 7-8 дней, на графике наблюдается максимум, после которого количество нефтяных продуктов начинает уменьшаться. При этом пиролитические исследования показали, что в максимуме реализация генерационного параметра S2, включающая часть связанных углеводородов и генерационного потенциала керогена, завершена на 70%. Увеличением времени воздействия в два раза можно довести это значение до 80%, однако количество жидких углеводородов уменьшится. В то же время стоит отметить, что параметр S1, также характеризующий связанные углеводороды в образце, практически не меняется (максимальное отличие достигает 40%, при этом

большинство значений не отличается более чем на 20%). Исходя из данных значений можно сделать предположение, что в результате теплового воздействия на образец при 300°C в первую очередь реализуется генерационный потенциал керогена, тогда как сорбированные углеводороды извлекаются в незначительных количествах. После 7-8 дней воздействия преимущественным процессом является вторичный крекинг. Результаты пиролитических исследований приведены в таблице 1.

Полученные результаты продемонстрировали наличие оптимального времени, при котором образуется максимальное количество жидких углеводородов. При этом в образце не наблюдалось полное извлечение всех возможных углеводородов, пики S1 и S2 не снизились до 0. Далее стояла задача оценить, будут ли полученные закономерности синтеза нефтяных продуктов из керогена аналогичными для образцов, находящихся на других стадиях преобразования. Это поможет подобрать режим воздействия на скважины, в которых кероген преобразован

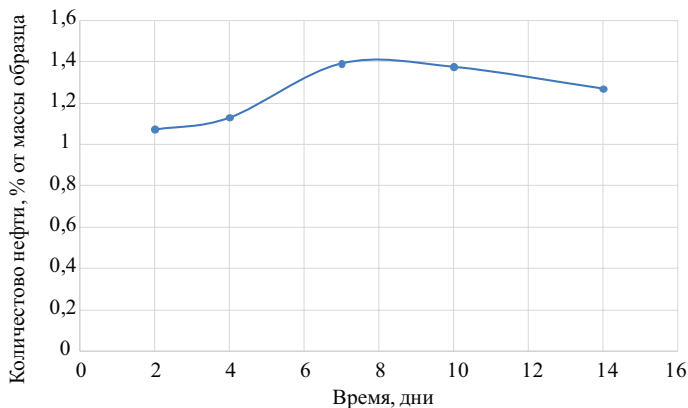


Рис. 2. Зависимость выделения нефтяных фракций углеводородов из образца пород баженновской свиты со степенью зрелости МК2 от времени

| Время, дни | S1, мг УВ/г породы | S2, мг УВ/г породы | ТОС, мас. % | Tmax, °C |
|------------|--------------------|--------------------|-------------|----------|
| 0 | 7,7 | 53,5 | 11,4 | 443 |
| 2 | 5,8 | 25,9 | 8,6 | 444 |
| 4 | 7,3 | 21,0 | 8,8 | 448 |
| 7 | 7,1 | 16,4 | 8,2 | 451 |
| 10 | 4,1 | 10,7 | 7,3 | 456 |
| 14 | 6,2 | 11,0 | 7,4 | 457 |

Табл. 1. Изменение пиролитических параметров образца при различном времени теплового воздействия на образец со стадией катагенеза МК2

по-разному. Для решения поставленной задачи при температуре 300°C были поставлены кинетические эксперименты по тепловому воздействию в присутствии воды на образцы баженовской свиты, находящиеся на стадии катагенеза ПК3 и МК4. Полученные результаты представлены на рисунках 3 и 4.

В результате проведённых экспериментов было установлено, что в зависимости от стадии катагенеза время теплового воздействия, необходимое для получения максимального количества синтетической нефти, будет изменяться. Так, для образцов с практически непретворённым органическим веществом данное время составляет не более нескольких суток (Рис. 3), в то время как для образцов с высокой стадией преобразования максимум наблюдается в районе 12-14 дней (Рис. 4). При этом полученные результаты по количеству нефти в процентах от массы образца сопоставимы, так как для исследований выбирались образцы с близкими значениями ТОС.

Результаты пиролитических исследований образца, находящегося на стадии катагенетической преобразованности ПК3, до теплового воздействия и после разного времени воздействия температурой 300°C приведены в таблице 2. Как видно из таблицы, параметр S2, изначально равный 105,0 мг УВ/г породы, уже через 3 суток снижается до значения 15,0 мг УВ/г породы. Таким образом, из неэкстрагированного образца в результате теплового воздействия можно извлечь 85% углеводородов, относящихся к связанным углеводородам и нефтегенерационному

| Время, дни | S1, мг УВ/г породы | S2, мг УВ/г породы | ТОС, мас. % | Tmax, °C |
|------------|--------------------|--------------------|-------------|----------|
| 0 | 4,0 | 105,0 | 14,5 | 424 |
| 3 | 6,0 | 15,0 | 7,9 | 445 |
| 6 | 5,6 | 10,4 | 7,2 | 451 |
| 8 | 6,9 | 10,2 | 7,9 | 441 |
| 13 | 6,2 | 9,5 | 7,9 | 433 |
| 20 | 4,8 | 7,3 | 7,6 | 440 |
| 43 | 4,4 | 6,3 | 7,5 | 339 |
| 68 | 3,1 | 4,4 | 8,0 | 341 |

Табл. 2. Изменение пиролитических параметров образца при различном времени теплового воздействия на образец со стадией катагенеза ПК3

потенциалу. Дальнейшее увеличение времени воздействия вдвое приводит к уменьшению S2 ещё на 5 единиц, после чего данный параметр меняется уже незначительно. При этом параметр S1 не только не уменьшается, но практически во всех экспериментах его значение больше исходного. Таким образом, тепловое воздействие реализует потенциал керогена, а связанные углеводороды в породе преимущественно сохраняются. При этом выход составляет около 80-90% S2, или 20% от ТОС для образцов на стадии ПК3. Для образцов на стадии МК4 аналогичные значения составляют около 50% S2, или 7-10% от ТОС.

Полученные результаты показывают возможность реализации генерационного потенциала керогена при тепловом воздействии и введении в систему воды. Эти данные коррелируют с результатами зарубежных исследователей, проводимых на ведущих сланцевых формациях, таких как Грин ривер и Баккен (Behar et al., 2010; Pan et al., 2010; Rushdi et al., 2011; Zhang et al., 2014; Liang et al., 2015). Стоит отметить, что в некоторых работах утверждается, что присутствие воды не оказывает влияния на процесс крекинга керогена. Для проверки применимости данного утверждения относительно крекинга керогена баженовской свиты были поставлены эксперименты без добавления воды. В отличие от результатов зарубежных исследователей, в случае баженовской свиты жидкие углеводороды получить не удалось. При этом происходили изменения в составе породы, в результате чего она становилась практически полностью гидрофобной. Из полученного результата был сделан вывод о влиянии воды на протекание процесса и возможном её непосредственном участии в процессе преобразования керогена при температурном воздействии.

Для выявления возможного влияния воды на протекание процесса в эксперимент вместо дистиллированной воды была добавлена тяжёлая вода D₂O. Полученные жидкообразные продукты были исследованы методом хромато-масс-спектрометрии. Было установлено, что в продуктах практически отсутствует дейтерий, состав продуктов по массе и строению идентичен составу аналогичного эксперимента с дистиллированной водой. Таким образом, можно утверждать, что, являясь необходимым участником процессов реализации генерационного потенциала керогена при тепловом воздействии, вода не принимает непосредственного участия в процессе.

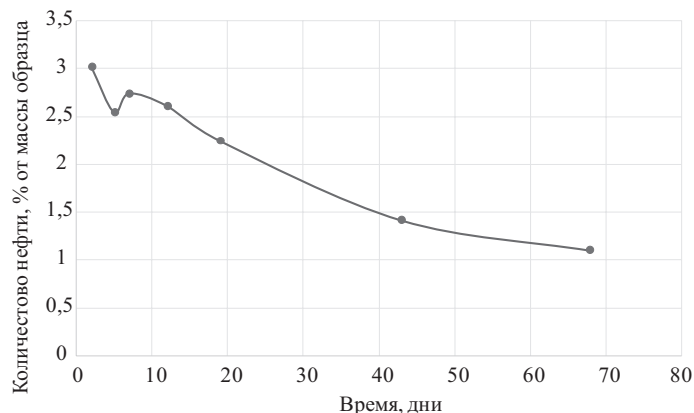


Рис. 3. Зависимость выделения нефтяных фракций углеводородов из образца пород баженовской свиты со степенью зрелости ПК3 от времени

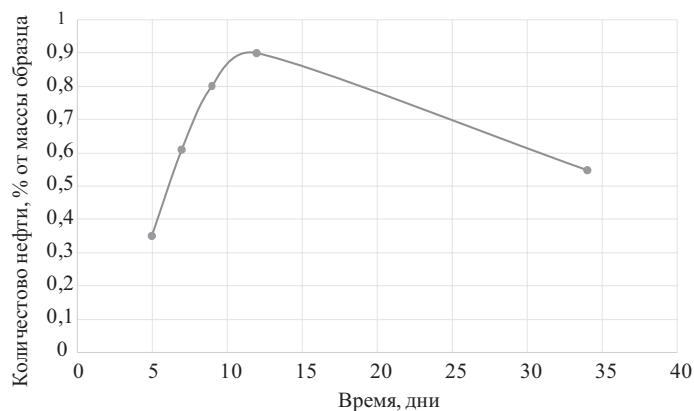


Рис. 4. Зависимость выделения нефтяных фракций углеводородов из образца пород баженовской свиты со степенью зрелости МК4 от времени

По всей видимости, вода предотвращает некоторые процессы изменения непосредственно неорганической породы, может передавать тепло и отводит продукты из образца, также частично их растворяя.

Различие результатов, получаемых при тепловом воздействии на баженовскую свиту, с результатами исследований других формаций, содержащих аналогичный тип органического вещества на той же стадии зрелости, позволило сделать предположение о влиянии породы или отдельных её компонентов на процесс формирования нефтепродуктов и их дальнейшее преобразование в газообразные продукты. Для проверки данного предположения были проведены эксперименты по тепловому воздействию на выделенный кероген, а также на естественную нефть, добытую из баженовской свиты в результате бурения скважин. Эксперименты также проводились при температуре 300°C, в автоклавы добавлялась вода в объёмах, аналогичных экспериментам на породе. Было установлено, что в отсутствие породы изменений в керогене и составе нефти практически не происходит, новые продукты не выделяются. Следовательно, порода оказывает непосредственное влияние на протекание процесса и скорее всего является катализатором крекинга керогена.

Проведённые эксперименты показали возможность реализации генерационного потенциала керогена баженовской свиты в результате теплового воздействия. Однако для правомерного подсчёта запасов и ресурсов свиты, которые можно добыть в результате крекинга, необходимо ответить на два ключевых вопроса:

- а) какая доля генерационного потенциала керогена может быть реализована;
- б) насколько получаемые продукты схожи по составу с природной нефтью.

Для ответа на первый вопрос были проведены эксперименты по экстракции образца баженовской свиты со стадией катагенеза МК2 для извлечения связанных углеводов, а также по тепловому воздействию на данный образец. После окончания вышеуказанных экспериментов был проведён пиролиз образцов. Результаты пиролитических исследований исходного образца породы, породы после экстракции и породы после теплового воздействия приведены на рисунке 5 и в таблице 3. Стоит отметить, что во

всех случаях исследовалась непосредственно порода без экстракта и продуктов теплового воздействия.

Как видно из таблицы, параметр S2 до экстракции составляет 26,4 мг УВ/г породы, а после экстракции – 17,2 мг УВ/г породы. После теплового воздействия параметр S2 равен 5,8 мг УВ/г породы. Таким образом, можно говорить, что генерационный потенциал керогена реализуется на 70-80%. При этом, как видно из таблицы, в результате теплового воздействия происходит дозревание керогена, параметр HI уменьшается с 325 до 93 мг УВ/г ТОС, стадия катагенеза переходит от МК2 к МК4. Более длительная выдержка при выбранной температуре позволяет реализовать генерационный потенциал практически полностью, однако количество синтетической нефти будет уменьшаться. Для подсчёта запасов и ресурсов предлагается использовать долю реализации генерационного потенциала, составляющую 0,8.

Для ответа на второй вопрос были проведены хромато-масс-спектрометрические исследования образцов нефти, хлороформного экстракта и синтетической нефти на хроматографе высокой точности Pegasus HRT 4D – GCxGC-IR TOF MS. Содержание компонентов в исследуемых объектах приведено на рисунках 6-8. Результаты исследований показали, что хлороформный экстракт существенно отличается от нефти и от синтезированной нефти, поскольку в нём содержится значительно меньше моно- и диароматических соединений. В то же время синтезированная нефть имеет близкое с природной нефтью количество нафтенных и олефиновых, а также бензиновых C₆. Однако в данной синтезированной нефти обнаружено большое количество ди-, три- и тетраароматических соединений. При этом в ней меньше парафинов и изопарафинов.

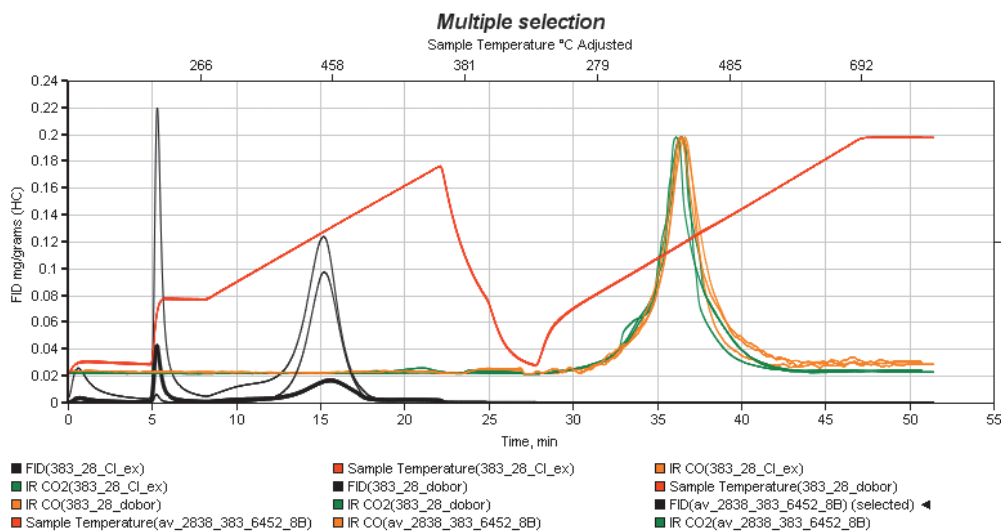


Рис. 5. Пирограмма исходного образца, образца после экстракции и образца после теплового воздействия (выделена жирным)

| Образец | P0 (S0) | S1 | S2 | S3 | TOC | Tmax | HI | PI | OSI |
|-----------------------------|---------|----------------------|----------------------|------------------------------------|-----------|------|-------------------|------|-----|
| | | Мг УВ/г породы | Мг УВ/г породы | мг CO ₂ /г породы | Мас. % | °C | Мг УВ/г ТОС | | |
| Исходный образец | 3,4 | 9,7 | 26,4 | 0,2 | 8,4 | 443 | 325 | 0,27 | 119 |
| После экстракции | | 0,2 | 17,2 | 0,2 | 5,8 | 445 | 297 | 0,01 | 3 |
| После теплового воздействия | | 1,9 | 5,8 | 0,2 | 6,3 | 455 | 93 | 0,25 | 30 |

Табл. 3. Сравнение пиролитических параметров образца после экстракции и после теплового воздействия

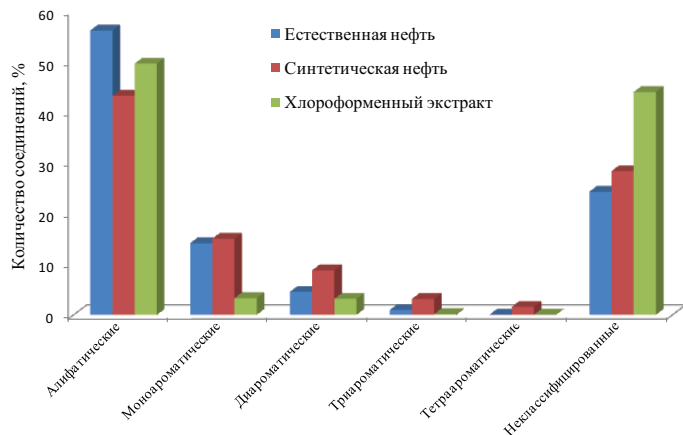


Рис. 6. Гистограмма содержания различных компонентов в нефти, экстракте и углеводородах синтетической нефти, полученной после теплового воздействия

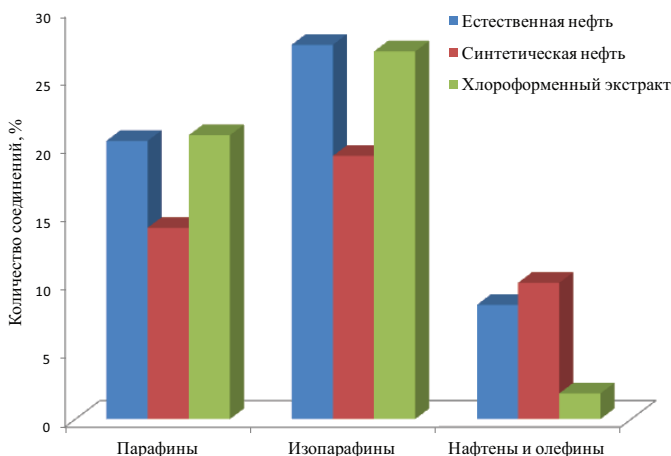


Рис. 7. Гистограмма содержания алифатических соединений в нефти, экстракте и углеводородах синтетической нефти, полученной после теплового воздействия

Таким образом, можно сделать вывод, что синтезированная нефть имеет некоторые отличия от природной нефти, и обе нефти имеют различия с хлороформным экстрактом. Однако в целом можно считать синтезированную нефть аналоговой и рассматривать её в качестве объекта добычи. Стоит отметить, что варьирование температуры позволяет регулировать состав синтетической нефти, получая более лёгкие продукты (большое количество алканов при 250°C), или, наоборот, более сложные соединения без присутствия насыщенных углеводородов.

В результате проведённых экспериментов можно сделать следующие выводы.

При тепловом воздействии на образцы баженовской свиты при температуре 300°C в закрытой системе при введении воды можно выработать генерационный потенциал керогена до 80%. Температурное окно реализации потенциала достаточно узкое, находится в интервале 250°C-350°C с максимумом при 300°C.

Стадия катагенеза оказывает существенное влияние на продолжительность процесса. Максимальный выход синтезированной нефти для образцов баженовской свиты на стадии ПК3 происходит в течение первых дней эксперимента, для образцов на стадии МК2 максимум смещается на время 7 дней, для стадии МК4 необходимо время около 12-14 дней.

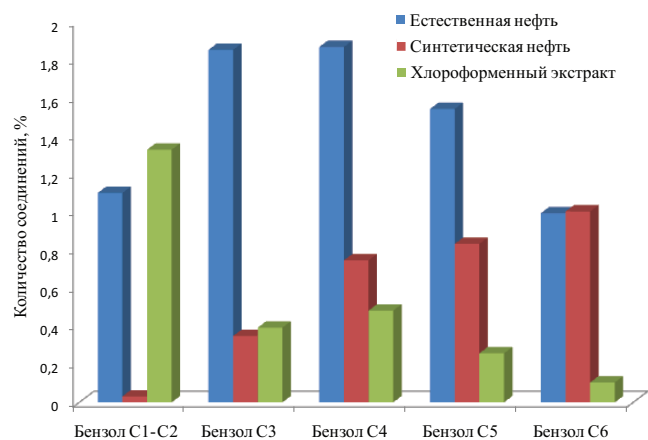


Рис. 8. Гистограмма содержания бензиновых фракций в нефти, экстракте и углеводородах синтетической нефти, полученной после теплового воздействия

Вода не оказывает участия в процессе, но играет важную роль, влияя на изменения в породе и отводя продукты синтезированной нефти. В то же время порода играет роль активатора и катализатора процесса, без неё жидкие углеводороды не формируются.

Получаемые углеводороды по своему составу несколько отличаются от природной нефти, но также могут рассматриваться как объект извлечения, для получения которого необходимо реализовать генерационный потенциал керогена. При этом варьирование условий воздействия позволяет регулировать состав продуктов синтетической нефти, что может играть важную роль для промышленного применения получаемых нефтяных продуктов.

Финансирование

Работа выполнена на счет гранта Российского научного фонда (проект № 15-17-00010).

Литература

- Ампильов Ю.П. Сланцевая нефть России. *Oil&Gas journal Russia*. 2015. № 3. С. 24-30.
- Афанасьев И.С., Гаврилова Е.В., Бирун Е.М. и др. Баженовская свита. Общий обзор, нерешенные проблемы. *Научн.-технич. вестник ОАО «НК Роснефть»*. 2010. № 4. С. 20-25.
- Балушкина Н.С., Калмыков Г.А., Кирюхина Т.А. и др. Закономерности строения баженовского горизонта и верхов абалакской свиты в связи с перспективами добычи нефти из них. *Геология нефти и газа*. 2013. № 3. С. 48-60.
- Билибин С.И., Калмыков Г.А., Ганичев Д.И., Балушкина Н.С. Модель нефтесодержащих пород баженовской свиты. *Геофизика*. 2015. № 3. С. 5-14.
- Бушнев Д.А., Бурдельная Н.С., Шанина С.Н., Макарова Е.С. Генерация углеводородных и гетероатомных соединений высокосернистым горючим сланцем в процессе водного пиролиза. *Нефтехимия*. 2004. Т. 44. № 6. С. 449-458.
- Бычков А.Ю., Калмыков Г.А., Бугаев И.А. и др. Экспериментальные исследования получения углеводородных флюидов из пород баженовской свиты при гидротермальных условиях. *Вестн. Моск. ун-та. Сер. 4. Геология*. 2015. № 4. С. 34-39.
- Васильев А.Л., Пичкур Е.Б., Михуткин А.А. и др. Исследования морфологии пустотного пространства керогена баженовской свиты. *Нефтяное хозяйство*. 2015. № 10. С. 28-31.
- Конторович А.Э., Бурштейн Л.М., Казаненков В.А. и др. Баженовская свита – главный источник ресурсов нетрадиционной нефти в России. *Актуальные проблемы нефти и газа*. 2014. № 2(10). С. 1-8.
- Яковлева-Устинова Т. Пошли в свиту: российские компании все больше инвестируют в сланцевые проекты. *Oil&Gas Journal*. 2014. Июнь/июль. С. 22-27.

Behar F., Roy S., Jarvie D. Artificial maturation of a Type I kerogen in closed system: Mass balance and kinetic modelling. *Organic Geochemistry*. 2010. V. 41. Pp. 1235-1247.

Liang M., Wang Z., Zheng J. et al. Hydrous pyrolysis of different kerogen types of source rock at high temperature-bulk results and biomarkers. *Journal of Petroleum Science and Engineering*. 2015. V. 125. Pp. 209-217. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2014.11.021>

Pan C., Geng A., Zhong N., Liu J. Kerogen pyrolysis in the presence and absence of water and minerals: Steranes and triterpenoids. *Fuel*. 2010. V. 89. Pp. 336-345.

Rushdi A.I., Simoneit B.R.T. Hydrothermal alteration of sedimentary organic matter in the presence and absence of hydrogen to tar then oil. *Fuel*. 2011. V. 90. Pp. 1703-1716.

Zhang Z., Volkman J.K., Greenwood P.F. et al. Flash pyrolysis of kerogens from algal rich oil shales from the Eocene Huadian Formation, NE China. *Organic Geochemistry*. 2014. V. 76. Pp. 167-172.

Сведения об авторах

Антон Георгиевич Калмыков – инженер кафедры геологии и геохимии горючих ископаемых

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова

Россия, 119234, Москва, Ленинские горы, 1

Тел: +7(926)156 99 28

e-mail: a.g.kalmykov@gmail.com

Андрей Юрьевич Бычков – профессор кафедры геохимии, Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова

Россия, 119234, Москва, Ленинские горы, 1

Тел: +7(495)930 81 73, e-mail: andrewbychkov@rambler.ru

Георгий Александрович Калмыков – инженер кафедры геологии и геохимии горючих ископаемых, Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова

Россия, 119234, Москва, Ленинские горы, 1

Тел: +7(495)930 81 73, e-mail: gera64@mail.ru

Илья Александрович Бугаев – аспирант кафедры геохимии, Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова

Россия, 119234, Москва, Ленинские горы, 1

Тел: +7(495)930 81 73, e-mail: iliabougaev@gmail.com

Елена Владимировна Козлова – кандидат геолого-минералогических наук, старший научный сотрудник, Центр Добычи Углеводородов, Сколковский институт науки и технологий

Россия, 143026, Москва, ул. Нобеля, 3

Тел: +7(495)280 14 81, e-mail: miliyakozlova@mail.ru

Статья поступила в редакцию 05.03.2017;

Принята к публикации 01.04.2017; Опубликована 20.05.2017

Generation potential of kerogen of the Bazhenov formation and possibility of its implementation

A.G. Kalmykov¹, A.Yu. Bychkov¹, G.A. Kalmykov¹, I.A. Bugaev¹, E.V. Kozlova²

¹Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia

²Skolkovo Institute of Science and Technology, Moscow, Russia

Abstract. Bazhenov formation is one of the most well-known and potentially productive Russian oil shale formations. However, conventional methods often do not provide oil flow rate from the formation. Therefore, in recent years, studies are devoted to development of new methods for oil production and the alternate potentials of the Bazhenov formation exploration. The article describes generation potential of kerogen, that shows the amount of hydrocarbon compounds which could form in the reservoir after a long period of time as a result of katagenesis, and the results of the thermal effect on the rock samples in the laboratory for synthetic oil production by implementing generation potential. It was shown that synthetic oil is produced by the heat of Bazhenov formation samples in a closed system during 7 days in presence of water in the temperature range from 250°C to 350°C, oil amount may reach 25 mg HC/g of rock (~3 wt.% of the sample). The maximum oil yield was at 300°C, but the composition of petroleum products varies with temperature changes. It was found that depending on the stage of katagenetic transformation duration of heating for maximum yield of hydrocarbon compounds recovery varies from a few days for immature kerogen to two weeks for highly matured one. It was demonstrated that secondary cracking of products, which can occur at advanced temperatures and prolonged exposure should be taken into account when optimal heating conditions are selected. Hydrocarbon systems composition analysis showed

that synthetic oil is comparable with natural oil and different from the chloroform extract, and heating conditions alteration allows to control the composition of produced oil that may be promising for use in the petroleum and chemical industries. Thus, the method of synthetic crude oil production by implementation of the generation capacity of kerogen by thermal stimulation in the presence of water with 80% of generation potential released was proposed.

Keywords: kerogen cracking, synthetic oil, generation potential, Bazhenov Formation

Acknowledgements

The author acknowledges support by the Russian Science Fund (Project Grant No. 15-17-00010)

For citation: Kalmykov A.G., Bychkov A.Yu., Kalmykov G.A., Bugaev I.A., Kozlova E.V. Generation potential of kerogen of the Bazhenov formation and possibility of its implementation. *Georesursy = Georesources*. 2017. Special issue. Part 2. Pp. 165-172. DOI: <http://doi.org/10.18599/grs.19.17>

References

Afanas'ev I.S., Gavrilova E.V., Birun E.M. et al. Bazhenov suite. General overview, unsolved problems. *Nauchn.-tekhnich. vestnik OAO «NK Rosneft»*. 2010. No. 4. Pp. 20-25. (In Russ.)

Ampilov Yu.P. Shale oil in Russia. *Oil&Gas journal Russia*. 2015. No. 3. Pp. 24-30. (In Russ.)

Balushkina N.S., Kalmykov G.A., Kiryukhina T.A. et al. Regularities of the structure of the Bazhenov horizon and the upper reaches of the Abalak formation in connection with the prospects of oil extraction from them. *Geologiya nefi i gaza = The geology of oil and gas*. 2013. No. 3. Pp. 48-60. (In Russ.)

Behar F., Roy S., Jarvie D. Artificial maturation of a Type I kerogen in closed system: Mass balance and kinetic modelling. *Organic Geochemistry*. 2010. V. 41. Pp. 1235-1247.

Bilibin S.I., Kalmykov G.A., Ganichev D.I., Balushkina N.S. Model of oil-bearing rocks of the Bazhenov suite. *Geofizika = Geophysics*. 2015. No. 3. Pp. 5-14. (In Russ.)

Bushnev D.A., Burdel'naya N.S., Shanina S.N., Makarova E.S. Generation of hydrocarbon and heteroatomic compounds by high-sulfur fuel shale during water pyrolysis. *Neftekhimiya = Petrochemistry*. 2004. V. 44. No. 6. Pp. 449-458. (In Russ.)

Bychkov A.Yu., Kalmykov G.A., Bugaev I.A. et al. Experimental studies of the production of hydrocarbon fluids from rocks of the Bazhenov formation under hydrothermal conditions. *Moscow University Geology Bulletin*. 2015. No. 4. Pp. 34-39. (In Russ.)

Kontorovich A.E., Burshtein L.M., Kazanekov V.A. et al. The Bazhenov suite is the main source of unconventional oil resources in Russia. *Aktual'nye problemy nefi i gaza* [Actual problems of oil and gas]. 2014. No. 2(10). Pp. 1-8. (In Russ.)

Liang M., Wang Z., Zheng J. et al. Hydrous pyrolysis of different kerogen types of source rock at high temperature-bulk results and biomarkers. *Journal of Petroleum Science and Engineering*. 2015. V. 125. Pp. 209-217.

Pan C., Geng A., Zhong N., Liu J. Kerogen pyrolysis in the presence and absence of water and minerals: Steranes and triterpenoids. *Fuel*. 2010. V. 89. Pp. 336-345.

Rushdi A.I., Simoneit B.R.T. Hydrothermal alteration of sedimentary organic matter in the presence and absence of hydrogen to tar then oil. *Fuel*. 2011. V. 90. Pp. 1703-1716.

Vasil'ev A.L., Pichkur E.B., Mikhutkin A.A. et al. Studies of the morphology of the void space of the Bazhenov suite kerogen. *Neftyanoe khozyaistvo = Oil industry*. 2015. No. 10. Pp. 28-31. (In Russ.)

Yakovleva-Ustinova T. We went to the retinue: Russian companies are increasingly investing in shale oil projects. *Oil&Gas Journal*. 2014. June/July. Pp. 22-27. (In Russ.)

Zhang Z., Volkman J.K., Greenwood P.F. et al. Flash pyrolysis of kerogens from algal rich oil shales from the Eocene Huadian Formation, NE China. *Organic Geochemistry*. 2014. V. 76. Pp. 167-172.

About the Authors

Anton G. Kalmykov – Engineer of the Petroleum Geology Department, Lomonosov Moscow State University
Russia, 119234, Moscow, Leninskie gory, 1
Phone: +7(926)156 99 28
e-mail: a.g.kalmykov@gmail.com

Andrei Yu. Bychkov – Professor of the Geochemistry Department, Lomonosov Moscow State University
Russia, 119234, Moscow, Leninskie gory, 1
Phone: +7(495)930 81 73
e-mail: andrewbychkov@rambler.ru

Georgii A. Kalmykov – Engineer of the Petroleum Geology Department, Lomonosov Moscow State University
Russia, 119234, Moscow, Leninskie gory, 1
Phone: +7(495)930 81 73, e-mail: gera64@mail.ru

Ilya A. Bugaev – PhD student, Geochemistry Department, Lomonosov Moscow State University
Russia, 119234, Moscow, Leninskie gory, 1
Phone: +7(495)930 81 73, e-mail: iliabougayev@gmail.com

Elena V. Kozlova – PhD in Geology and Mineralogy, Senior Researcher, Hydrocarbons Production Centre, Skolkovo Institute of Science and Technology
Russia, 143026, Moscow, Nobel St., 3
Phone: +7(495)280 14 81, e-mail: miliyakozlova@mail.ru

Manuscript received 5 March 2017;

Accepted 1 April 2017; Published 20 May 2017